Ueber Derivate der 6-Aminoglucose

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin
von

Harald Friedeberg
aus Locarno.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 11. 1932.

Tag der Promotion: 10. 12. 1932.

1 9 3 2

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

141

Referenten:

Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk

Priv.-Doz. Dr. H. Ohle

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0076

INHALT

Einleitung 7
Addition von freien Aminen an
5,6-Anhydromonoacetonglucose 8
Addition von acylierten Aminen an
5,6-Anhydromonoacetonglucose 9
Nähere Untersuchungen in der Reihe der
6-Toluolsulfanilidoglucose 12
Beschreibung der Versuche
A) Freie Amine 19
B) Säureamide 23
C) Nähere Untersuchungen in der Reihe der
6-Toluolsulfanilidoglucose 29

EINLEITUNG.

Von den Aminoderivaten der Zucker sind bisher in der Natur hauptsächlich Derivate des Glucosamins[1]) und Chondrosamins[2]) aufgefunden worden, als Abkömmlinge der Glucose und der Galaktose, deren Hydroxylgruppe 2 durch die Aminogruppe ersetzt ist. Sie spielen als Bestandteile der Gerüstsubstanzen, z. B. des Chitins und des Chondroitins eine wichtige Rolle, wo sie nicht nur als Bausteine hochmolekularer Kohlehydrate, sondern auch in Verbindung derselben mit Proteinen vorkommen, vor allen Dingen im Serum und in den Glucoproteiden[3]).

Da von den Derivaten der Glucose, die in Stellung 6 substituierten häufig in der Natur vorkommen — insbesondere der Glucose-6-phosphorsäure (Robisonester)[4]) bei der Glycolyse eine wichtige Rolle zukommt — so liegt die Vermutung nahe, daß auch 6-Aminoderivate der Hexosen und speziell der Glucose vielleicht in der Natur vorkommen und bei synthetischen Prozessen, speziell im Pflanzenreich, Verwendung finden können. Hier ist in erster Linie gedacht an den Aufbau von Alkaloiden, bei welchen evtl. Aminozucker als Zwischenprodukte eine Rolle spielen könnten. Nachdem nun von Ohle und Mitarbeitern[5]) ein relativ bequemer Weg zur Gewinnung von 6-Aminoglucosen ausgearbeitet worden ist, dessen besonderer Vorteil in der Vermeidung der 1,6-Dibromtriacetylglucose liegt, ergaben sich für ein weiteres Studium zunächst die folgenden Fragen:

---

[1]) Ledderhose, H. 2,213 (1878), H. 4,139 (1880) Neuberg, Bio. Zs. 43, 501 (1912).

[2]) Levene, J. Biol. Ch. 18,123 (1914), 20,433 (1915), 26,143 (1916) Bio. Zs. 124, 60 (1921).

[3]) Cl. Rimington, Biochemic J. 23,430 (1929).

[4]) Macleod, M. u. R. Robison: Biochemic, J. 23,517 (1930). Ohle: Z. angew. Chemie. 43,217 (1930).

[5]) Ohle und von Vargha: Ber. dtsch. chem. Ges. 62,2435 (1929) sowie Privatmitteilungen von Herrn Dr. Ohle.

1. Wie wird der Chemismus der Glucose durch Einführung einer freien oder substituierten Aminogruppe verändert?
2. Gelingt es, die Reaktionsweisen durch passend gewählte Substitution so zu leiten, daß leicht Ringschlüsse zu heterocyclischen Basen mit Stickstoff als Ringatom durchführbar sind?

Addition von freien Aminen an 5,6-Anhydromonoacetonglucose.

Was den ersten Teil der Fragestellung betrifft, so war es zunächst erforderlich, solche Glucosyl-6-amine zu finden, die für die weitere Bearbeitung günstige Eigenschaften besitzen, speziell gut kristallisieren und gut kristallisierte Derivate liefern.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich 5,6 Anhydromonoacetonglucose I, die mit Aminen in der Weise reagiert, daß die Addition am C-Atom 6 stattfindet, wie am Beispiel der 6-Phtalimidoglucose von Ohle und Euler[6]) bewiesen werden konnte.

Unter Benützung der Erfahrungen der früheren Bearbeiter wiederholte ich zunächst die Addition der 5,6 Andydromonoacetonglucose an einige aliphatische Derivate des Ammoniaks, und zwar an Dimethylamin und Diäthylamin.

Doch zeigte sich auch jetzt wieder, daß diese Kondensationsprodukte und ihre Derivate keine einladenden Eigenschaften besitzen. Die Monoaceton-6-dimethylaminoglucose und ihr Diacetat kristallisieren zwar, doch schon die saure Acetonabspaltung liefert unbrauchbare Schmieren. Bei der Monoaceton-6-diäthylaminoglucose sind die Eigenschaften noch ungünstiger.

Ich machte bei diesen Versuchen die interessante Beobachtung, daß eine glatte Addition der Amine nur dann erfolgt, wenn sie in reiner Form mit dem Anhydrozucker zur Reaktion gebracht werden. Bei der Verwendung alkoholischer Lösungen findet unter der alkalischen Einwirkung des Amins in starkem Maße Polymerisation oder Selbstkondensation der 5,6 Anhydromonoacetonglucose statt, wobei sich große Mengen syrupöser Nebenprodukte bilden.

---

[6]) Privatmitteilungen von Herrn Dr. Ohle.

Bei der Einwirkung von primären Aminen auf 5,6 Anhydromonoacetonglucose stellte sich heraus, daß die Reaktion zu zwei verschiedenen Produkten führen kann, je nachdem ob nur ein Wasserstoffatom der primären Aminogruppe oder beide durch Monoacetonglucosylreste ersetzt werden. Als Beispiel wählte ich das Anilin. Läßt man dieses in großem Ueberschuß bei Zimmertemperatur auf 5,6 Anhydromonoacetonglucose einwirken, so entsteht in überwiegender Menge das Monoacetonglucosyl-6-anilin II, das sich durch Hochvakuumdestillation reinigen läßt. Bringt man dagegen zwei Mole des Anhydrozuckers mit einem Mol Anilin bei 100° zur Reaktion, so entsteht das Di(monoacetonglucosyl)-6-anilin fast rein. Beide Substanzen konnten bisher nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Jedoch liefert das doppelt substituierte Produkt im Gegensatz zum Monoglucosylkörper ein kristallisiertes Acetat, welches mit dem von Ohle und Malerczyk[7]) dargestellten identisch ist und die zu erwartende Konstitution besitzt, d. h. pro Zuckerrest 2 Acetylgruppen enthält.

Addition von acylierten Aminen an 5,6-Anhydromonoacetonglucose.

Da die Darstellung von monosubstituierten Glucosyl-6-aminen, besonders dann, wenn die zur Addition verwendeten Amine kristallisiert sind, stets zu Gemischen führt, aus denen die Abtrennung der Monoglucosylverbindungen nur mit großen Verlusten möglich ist, so mußte es die erste Aufgabe sein, diesem Uebelstand abzuhelfen.

Es erschien daher naheliegend, statt der freien primären Amine ihre Acylverbindungen zur Kondensation zu benutzen, besonders nachdem Ohle und Euler[8]) gezeigt hatten, daß Phtalimid von 5,6-Anhydromonoacetonglucose addiert wird. Zwar erfolgt hier die Reaktion nicht ohne weiteres beim Verschmelzen der Komponenten, sondern nur unter Anwendung von Katalysatoren. Als solche kommen Pyridin oder Spuren von Verunreinigungen, die den käuflichen Aminen anhaften, in Frage. Bei der Anwendung von Pyridin ist zu berücksichtigen, daß dasselbe schon mit 5,6-Anhydromonoacetonglucose allein bei 70—80° eine Verharzung des Zuckers unter

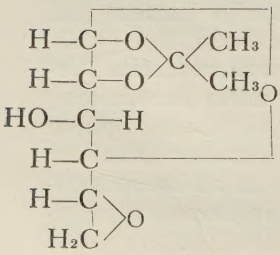
[7]) Dissertation von Herrn Dr. Malerczyk.
[8]) Nach unveröffentlichten Arbeiten von Ohle und Euler.

Braun- bis Schwarz-Färbung und starker Wärmeentwicklung hervorruft, sodaß ein Temperaturanstieg allein kein genügender Beweis für den Eintritt der gewünschten Reaktion mit dem Amid ist.

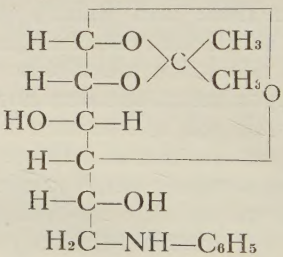
Bei der Auswahl der Säureamide richtete ich mein Augenmerk auf Carbonsäureamide von möglichst einfachem Bau und brachte zunächst Acetanilid und Benzanilid zur Reaktion mit 5,6-Anhydromonoacetonglucose, in der Hoffnung, aus dem Kondensationsprodukt die Acylgruppe bequem wieder abspalten zu können. Doch erwies sich dieser Weg als nicht gangbar, da die erwähnten Amide selbst unter Anwendung von Katalysatoren nicht reagieren. Benzamid und Dibenzamid zeigen das gleiche Verhalten, ebenso Harnstoff. Auch die Hoffnung, daß halogensubstituierte Amide besser reagieren würden, scheiterte: Benzodibromanilid läßt sich ebenfalls nicht addieren.

Es besteht jedoch in einigen Fällen die Möglichkeit, daß eine teilweise Bildung von Additionsprodukten stattgefunden hat, die sich wegen ihrer syrupösen Beschaffenheit nicht isolieren ließen. Dies gilt besonders für die weiterhin unternommenen Additionsversuche mit Toluolsulfamid und Toluolsulfomethylamid, bei welchem im Gegensatz zu den früheren kein Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte.

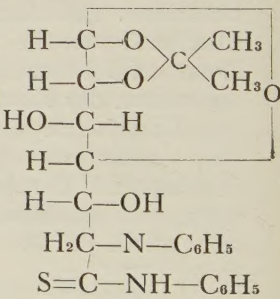
Bessere Ergebnisse erhielt ich bei der Darstellung einiger Acylderivate des Monoacetonglucosyl-6-anilins. Dieses liefert ein gut kristallisiertes Toluolsulfonat, welches nur eine Toluolsulfogruppe im Molekül enthält, die offenbar am Stickstoff sitzt. Auch mit Phenylsenföl reagiert das Monoacetonglucosyl-6-anilin unter Bildung eines gleichfalls gut kristallisierten Monoacetonglucosyl-6-diphenylthioharnstoffs. III.



I.



II.



III.

Diese Beobachtung veranlaßte mich, nunmehr Thioharnstoff sowie Diphenylthioharnstoff auf 5,6-Anhydromonoacetonglucose einwirken zu lassen. Eine Addition im gewünschten Sinne trat jedoch in keinem der beiden Fälle ein. Diphenylthioharnstoff geht in der Schmelze mit dem Anhydrozucker merkwürdigerweise in Diphenylharnstoff über. Außerdem konnten geringe Mengen eines schwefelhaltigen Zukkerderivates in kristallisierter Form isoliert werden. Die Aufklärung dieser höchst interessanten Reaktion lag aber nicht im Rahmen der Arbeit und wurde daher zurückgestellt.

Die äußerst günstigen Eigenschaften der 6-Toluolsulfanilidomonoacetonglucose veranlaßten mich, in dieser Richtung weiter zu arbeiten und eine Reihe von aromatischen Sulfosäureamiden mit 5,6-Anhydromonoacetonglucose zur Reaktion zu bringen. Die Ergebnisse waren recht günstig.

Beim Zusammenschmelzen von 5,6-Anhydromonoacetonglucose mit p-Toluolsulfanilid und Zusatz von einem Tropfen Pyridin scheidet sich die Monoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose in kristallisierter Form ab. Sie ist identisch mit der durch Toluolsulfonierung des Monoacetonglucosyl-6-anilins gewonnenen Substanz. Ihr Diacetat und Dibenzoat wurden hergestellt während eine Toluolsulfonierung der freien Hydroxylgruppen nicht zu erreichen war. Der Sulfosäurerest haftet sehr fest, sodaß es nicht gelingt, ihn durch alkalische Verseifung abzuspalten. Bei der Hochvakuumdestillation mit Aetzkali tritt völlige Zersetzung ein und, man erhält lediglich Anilin.

Die Monoaceton-6-α- und β-naphtalinsulfanilidoglucose bilden sich ebenfalls glatt beim Zusammenschmelzen der Komponenten und kristallisieren aus der Schmelze bei fast 200 ° aus.

Weniger glatt verläuft die Reaktion von 5,6-Anhydromonoacetonglucose mit Toluolsulfo-β-naphtylamid. Erst nach mehrstündigem Erhitzen ist die Reaktion einigermaßen vollständig. Die Monoaceton-6-toluolsulfo-β-naphtylamidoglucose kristallisiert erst beim Behandeln mit Alkohol. Die Ausbeute ist schlecht.

Als Vertreter einer Zwischenstufe zwischen aromatischem und aliphatischem Amid reagiert das Toluolsulfo-β-phenyläthylamid mit 5,6-Anhydromonoacetonglucose sehr träge und liefert kein kristallisiertes Additionsprodukt. Je-

doch ist das Diacetat in kristallisierter Form zu erhalten.

Toluolsulfo-p-anisidin reagiert dagegen wieder recht lebhaft mit dem Anhydrozucker, und das gut kristallisierende Reaktionsprodukt entsteht in guter Ausbeute. Die durch saure Acetonabspaltung daraus gewonnene 6-Toluolsulfo-p-methoxyphenylamidoglucose bleibt zwar syrupös, doch kristallisiert ihr Tetracetat, von dem die schwerer lösliche β-Form durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol isoliert werden kann.

Nähere Untersuchungen in der Reihe der 6-Toluolsulfanilidoglucose

Nach diesen mehr orientierenden Versuchen ging ich dazu über, einen Vertreter der Gruppe genauer zu untersuchen. Die Monoaceton-6-Toluolsulfanilidoglucose erschien mir wegen ihrer günstigen Eigenschaften hierzu am brauchbarsten.

Zur freien 6-Toluolsulfanilidoglucose gelangt man durch saure Acetonabspaltung. Der Zucker kristallisiert aus Methanol/Wasser als β-Form, im Gegensatz zu den normalen Hexosen. Doch ist dies für die Reihe der 6-Aminoglucosen nicht neu. Die 6-Piperidylglucose von Ohle und Malerczyk[9]) zeigt das gleiche Verhalten. Auch die sehr schnell verlaufende Mutarotation hat die 6-Toluolsulfanilidoglucose mit der 6-Piperidylglucose gemein. In Aceton ist sie hier nach ca. ½ Stunde beendet, während sie in Pyridin in weniger als 2 Minuten abläuft. Mit fuchsinschwefliger Säure tritt keine Rötung ein. Die Lage des Lactolringes wird weiter unten erörtert werden.

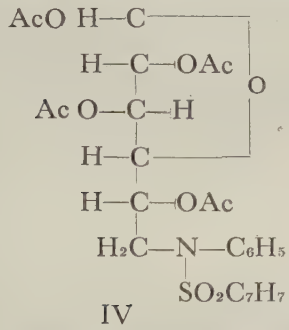
Die Acetylierung des Zuckers in Pyridin bei Zimmertemperatur liefert ein Gemisch der epimeren Tetracetate. Aus dem Acetatgemisch kann die höher schmelzende und schwerer lösliche β-Form durch Umkristallisieren isoliert werden.

Auf einem anderen Wege kann man noch 2 weitere Tetracetate der 6-Toluolsulfanilidoglucose darstellen. Spaltet man aus der Diacetylmonoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose Aceton ab und acetyliert das entstehende syrupöse Diacetat, so bildet sich ein Gemisch epimerer Acetate, das von dem ersteren verschieden ist. Im Gegensatz zu jenem ist hier die α-Form schwerer löslich und durch Umkristallisieren zu ge-

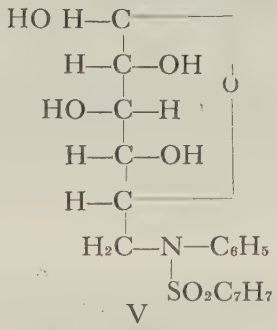
[9]) Dissertation von Herrn Dr. Malerczyk.

winnen. Da die Monoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose als Derivat der Monoacetonglucose furoide Struktur besitzt, und bei der, im zweiten Fall gewählten Reaktionsfolge eine Ringverlagerung nicht möglich ist, so kann es sich hier nur um die furoiden Acetate IV handeln. Daraus folgt aber für die beiden erstgenannten und damit für den freien Zucker V selbst pyroider Bau, wie ihn ja die meisten freien Hexosen besitzen.

Ich versuchte nun, aus den Acetaten die Acetohalogenosen darzustellen. Dabei lieferten die furoiden Acetate wenig erfreuliche Resultate. Während die Umsetzung mit Titantetrachlorid in Chloroform minimale Mengen eines kristallisierten Chlorkörpers ergab, war mit Bromwasserstoff-Eisessig überhaupt kein kristallisiertes Produkt zu erhalten.



IV



V

Bessere Ergebnisse konnten in der pyroiden Reihe erzielt werden. Hier führt die Umsetzung des Tetracetates mit Titantetrachlorid in Chloroform zur 1 Chlortriacetyl-6-toluolsulfanilidoglucose. Jedoch läßt die schlechte Ausbeute auf Nebenreaktionen schließen. Wahrscheinlich wird dabei Toluolsulfochlorid abgespalten, dessen Geruch in der Mutterlauge deutlich wahrnehmbar war.

Ueberraschende Ergebnisse zeitigte die Umsetzung der pyroiden Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucose mit Bromwasserstoff-Eisessig. Hierbei tritt wohl zunächst die erwartete Reaktion ein, insofern als der Essigsäurerest am C-Atom 1 in normaler Weise durch Brom ersetzt wird; dann aber wirkt der Bromwasserstoff reduzierend auf die Toluolsulfogruppe, die offenbar zunächst als Toluolsulfobromid abgespalten wird im Einklang mit der Beobachtung bei der Einwirkung

von $TiCl_4$ auf das Acetat. Das Toluolsulfobromid wird quantitativ zu Ditolyldisulfid reduziert. Dabei werden pro Mol Acetat 5 Atome Brom produziert, von denen 4 zur Bromierung des Anilinrestes verbraucht werden, in dessen Benzolkern 2 Bromatome eintreten. Diese befinden sich in 2- und 4-Stellung, was durch Auffindung von 2,4-Dibromanilin in der Mutterlauge bewiesen werden konnte. Das 5. Bromatom wirkt möglicherweise oxydierend auf die Zuckerkomponente des Moleküls. Es könnte auf diese Weise die Hälfte des Zuckers entweder auf die Gluconsäurestufe oder auf die Osonstufe oxydiert werden. Danach wären 2 Reaktionsprodukte zu erwarten, was auch tatsächlich der Fall ist. Es bildet sich nämlich zu genau 50% ein Produkt, das ich vorläufig als Bromkörper A bezeichnen möchte, während sich aus der Mutterlauge ein weiteres Produkt, das Bromhydrat einer Base, isolieren läßt, welche 1 locker- und 2 festgebundene Br-Atome und nur eine Acetylgruppe enthält. Der Bromkörper A ist schwefelfrei und enthält auf einen Hexoserest ein Stickstoffatom, 3 Bromatome, 1 Benzolkern, aber nur 3 Acetylgruppen, statt 4, von denen sich eine am Stickstoff befindet. Wäre er das zu erwartende, normale Reaktionsprodukt, so hätte eine Acetylgruppe evtl. bei der Aufarbeitung abgespalten werden können. Er müßte dann noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, die durch Acetylierung nachweisbar sein sollte. Da sich der Bromkörper selbst zu derartigen Umsetzungen nicht eignet, wurde er einerseits durch Kochen mit Silbercarbonat in absolutem Methanol in das entsprechende Metylglycosid A, andererseits durch Umsetzung mit Silberacetat und Eisessig in das Tetracetat A übergeführt. Beide Substanzen müßten noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin nehmen sie jedoch kein Acetyl mehr auf, sondern bleiben unverändert. Daraus folgt, daß es sich nicht mehr um normale Glucosederivate handeln kann. Es könnten also evtl. die Verbindungen der oxydierten Reihe sein. Da sich jedoch einerseits das Brom im Bromkörper A an der lactolisierten Aldehydgruppe befindet, (wie aus der Glycosid und Acetatbildung hervorgeht) und andererseits das Glycosid A weder eine nachweisbare Ketogruppe enthält, noch Fehlingsche Lösung reduziert, so kann es sich weder um Gluconsäure- noch um Oson-Derivate handeln.

Hat also bei der Reaktion des Bromwasserstoffs mit der Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucose eine Oxydation stattgefunden, so muß das aus der Mutterlauge isolierte Bromhydrat das Oxydationsprodukt sein. Die Konstitutionsaufklärung dieser Substanz scheiterte an ihren ungünstigen Eigenschaften. Sie läßt sich nicht umkristallisieren und liefert auch kein kristallisiertes Methylglycosid. Die Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig und nachfolgende Acetylierung in Pyridin liefert zwar ein kristallisiertes Acetat, welches sich aber nicht reinigen läßt.

Für den Bromkörper A wäre weiterhin die Möglichkeit zu erörtern, daß 2 Moleküle der ursprünglichen monomolekularen Bromtriacetyldibromanilinoglucose unter Bildung eines dimolekularen Aethers zusammengetreten sind. Das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung des Tetracetats A in Campher spricht aber auch gegen diese Annahme. Die Werte stimmen recht gut auf die monomolekulare Verbindung. Es ist hierbei indessen mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der verhältnismäßig hohen Temperatur der Bestimmung (ca. 170°) Acetanhydrid oder Essigsäure abgespalten, und dadurch das niedrige Molekulargewicht vorgetäuscht wird. Doch ist dies bei der Beständigkeit des Acetats wenig wahrscheinlich.

Da weder aus dem Glycosid A, noch aus dem Tetracetat A durch Spaltung ein kristallisierter Zucker zu erhalten war, versuchte ich, das Problem von einer anderen Seite zu lösen, nämlich durch Synthese der 2,4-Dibromanilinoglucose. Der Versuch scheiterte indessen, da die Addition weder von freiem 2,4-Dibromanilin, noch von Benzoyl- oder Toluolsulfo-Dibromanilid an die 5,6-Anhydromonoacetonglucose gelang.

Um weitere Einblicke in den Bau der Substanz zu erhalten, habe ich das Triacetylmethylglycosid A und das Tetracetat A einerseits mit siedendem Eisessig, andererseits mit siedendem Acetanhydrid behandelt. Im ersten Fall bleiben beide Substanzen unverändert. Beim Kochen mit Acetanhydrid dagegen wird von beiden Substanzen noch je eine Acetylgruppe unter Bildung eines Tetracetylmethylglycosids und eines Pentacetates, die ich mit dem Index B versehen möchte, aufgenommen.

Das Tetracetylmethylglycosid B liefert bei der Verseifung ein nicht kristallisierendes Glycosid, das also verschieden sein muß von dem acetylfreien Methylglycosid A und das bei der

Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin wieder das Tetracetylmethylglycosid B zurückliefert.

Daraus folgt nun:

1. Bei der Acetylierung des Triacetylmethylglycosids A wird nicht eine schwer acetylierbare OH-Gruppe verestert, sondern es entsteht erst eine veresterungsfähige OH-Gruppe während der Einwirkung des siedenden Acetanhydrids.

2. Das O-Atom, welches diese OH-Gruppe liefert, kann nicht als intramolekularer Anhydridsauerstoff vorliegen, denn sonst müßten bei der Oeffnung des Anhydridringes 2 Acetylgruppen eintreten.

Diese Ergebnisse sind also nur zu vereinbaren mit der Annahme, daß im Glycosid A eine tertiäre OH-Gruppe vorhanden ist, die beim Kochen mit Acetanhydrid in eine sekundäre OH-Gruppe übergeht. Eine derartige Annahme hat zur Voraussetzung, daß bei der Einwirkung von HBr auf die Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucose außer den erörterten Reaktionen eine Umlagerung stattfindet, die zu einem Ringschluß in der A-Reihe führen müßte, der bei der Einwirkung des siedenden Acetanhydrids aufgehoben oder verlagert wird, sodaß man etwa zu folgenden Formelbildern käme. (Vgl. folgende Seite.)

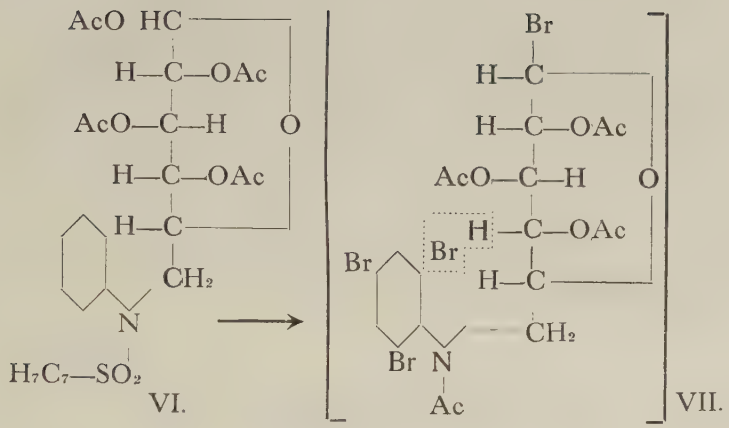
Danach wären die Substanzen der A-Reihe als Tetrahydrochinolinderivate, die der B-Reihe als Dihydroindolderivate aufzufassen. Damit stünde die Tatsache, daß aus dem Glycosid A durch Kochen mit Säuren so gut wie gar kein reduzierender Zucker gewonnen werden konnte, im Einklang.

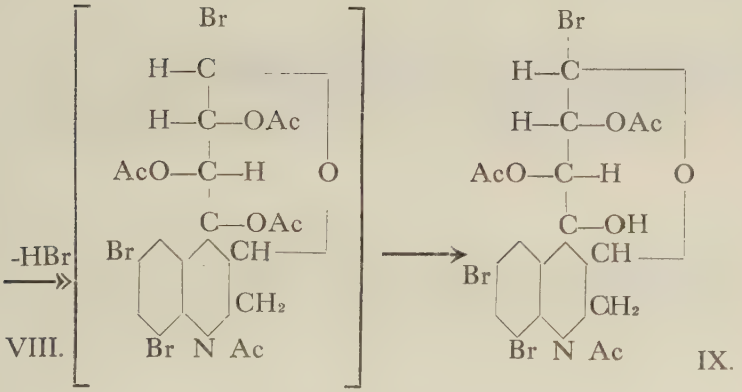
Ein Beweis für den Ringschluß konnte allerdings nicht erbracht werden. Das Glycosid B ist zwar leichter spaltbar als das Glycosid A, doch entsteht dabei kein kristallisiertes Produkt, ebenso wenig bei der Verseifung des Pentacetats B.

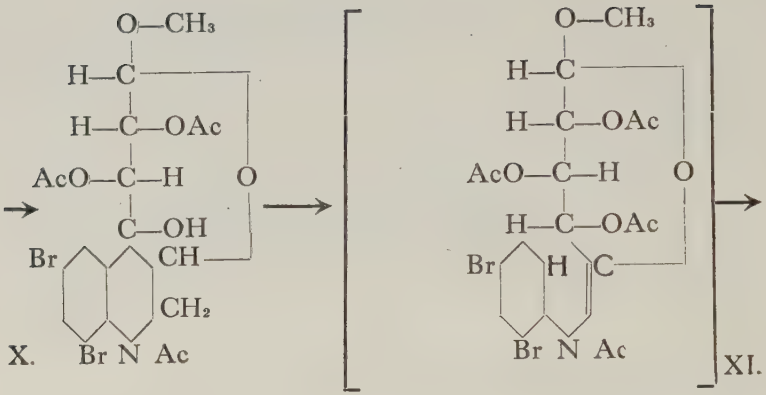
Oxydationsversuche, die in der Hoffnung unternommen wurden, eine identifizierbare Chinolin- oder Indol-carbonsäure zu erhalten, blieben ebenfalls erfolglos.

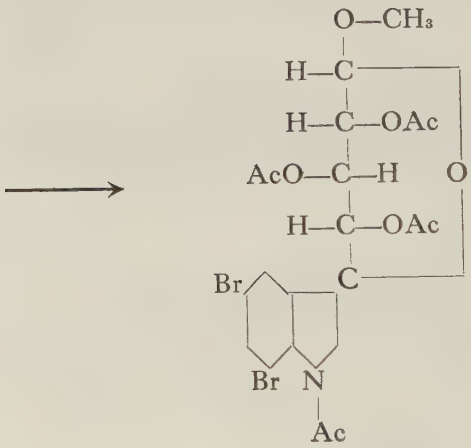
Mit dem Pentacetat B wurde auch eine Zinkstaubdestillation ausgeführt, ohne daß es gelang, mit den winzigen Mengen Destillats den gewünschten Nachweis zu führen.

Zur Ausführung dieser Versuche im erforderlichen größeren Maßstabe, stand nicht genügend Material zur Verfügung, da die Darstellung desselben immerhin recht kompliziert und zeitraubend ist.


AcO HC
H—C—OAc
AcO—C—H
O
H—C—OAc
H—C
CH₂
N
H₇C₇—SO₂
VI.
Br
H—C
H—C—OAc
AcO—C—H
O
H—C—OAc
Br
Br
H—C
CH₂
Br N
Ac
VII.


-HBr
VIII.
Br
H—C
H—C—OAc
AcO—C—H
O
C—OAc
Br
CH
CH₂
Br N Ac
Br
H—C
H—C—OAc
AcO—C—H
O
C—OH
Br
CH
CH₂
Br N Ac
IX.





VI . . . Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose.
IX . . . Bromkörper A.
X . . . Triacetylmethylglycosid A.
XI oder XII . . . Tetracetylmethylglycosid B.
Ac = C H₃ C O

Beschreibung der Versuche.

A. Freie Amine.

Monoaceton 6 dimethylaminoglucose.

1 g Monoaceton 5,6 anhydroglucose wurde mit 1,4 ccm 33%iger alkoholischer Lösung von Dimethylamin (1 : 2) übergossen und mit absolutem Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt. Die Reaktion wurde polarimetrisch verfolgt:

Zeit	10 Min.	70 Min.	17 Std.	19 Std.
Dreh.	— 1,52°	+ 0,16°	+ 0,44°	+ 0,42°

Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde das Produkt aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute ca. 60% d. Th. Der Fp. von 81° konnte durch weiteres Umkristallisieren aus Aether und Benzin und Trocknen in der Pistole auf 85° gebracht werden.

Weitere Ansätze mit wechselndem Mengenverhältnis und Reaktionsdauer lieferten das gleiche Resultat.

Stickstoffbestimmung:

0,2502 g geben bei 748 mm corr. und 22° C 11,7 ccm N_2.
Gef. 5,34% N
Ber. 5,67% N für C_{11} H_{21} O_5 N (247,2)

Acetylierung.

0,5 g Monoaceton 6 dimethylaminoglucose wurden mit 1,5 ccm Acetanhydrid 1½ Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurden Acetanhydrid und Essigsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und mit Natronlauge durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft und der schlecht kristallisierende Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Im Hochvakuum geht das Acetat bei 160° Badtemperatur und 0,15 mm Druck bei 133—134° über. Wegen der schlechten Ausbeute wurde die weitere Untersuchung zurückgestellt.

Die Acetonabspaltung mit n/4 H_2SO_4 lieferte kein kristallisiertes Produkt.

Nebenprodukte bei der Reaktion zwischen 5, 6 Anhydromonoacetonglucose und Dimethylamin.

Bei der Reaktion von 5,6-Anhydromonoacetonglucose mit Dimethylamin in alkoholischer Lösung entstehen bedeutende Mengen eines syrupösen Produktes, das in Benzin ganz unlöslich ist und daher leicht vom Hauptprodukte getrennt werden kann. Es ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkoholen, läßt sich aber nicht zur Kristallisation bringen.

Die Acetylierung lieferte geringe Mengen eines schlecht kristallisierenden Produktes vom Fp. 53°.

Ein kristallisiertes Benzoat war nicht zu gewinnen.

Bei der Acetonabspaltung mit n/10 HCl, bei der die Drehung von — 0,3° bis auf + 2,4° stieg war weder ein kristallisierter Zucker noch das Osazon eines solchen zu erhalten.

Ein weiteres Nebenprodukt trat in sehr geringen Mengen beim Lösen größerer Mengen ungereinigten Amins in Aether auf: Aus der ätherischen Lösung fiel beim Stehen ein hartes Kristallpulver vom Fp. 190°.

Monoaceton 6 diäthylaminoglucose.

2 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 1,5 g Diäthylamin (1 : 2) unter Feuchtigkeits- und Kohlensäure-Ausschluß 5 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Amins im Vakuum blieb ein syrupöser Rückstand, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Er wurde im Hochvakuum destilliert. $Kp_{0,2\ mm}$ 150° bei 170° Badtemperatur, Ausbeute 2,2 g farbloser Syrup = 82% d. Th.

Drehung: 0,2425 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 0{,}59^\circ \ldots (\alpha)_D^{22} = + 12{,}17^\circ.$$

Acetylierung.

0,8 g Monoaceton 6 diäthylaminoglucose wurden mit 2 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids und der Essigsäure im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser

aufgenommen und mit Natronlauge und Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende Syrup ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Benzin und Wasser unlöslich. Er wurde im Hochvakuum destilliert: $Kp_{0.2\ mm}$ 141—42° bei 190° Badtemperatur. Das Acetat ist nicht kristallisierfähig.

Monoaceton 6 anilinoglucose.

4 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden im Säbelkolben in 12 g Anilin gelöst und bis zur konstanten Drehung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde im Hochvakuum das Anilin bis zu 140° Badtemperatur abdestilliert, und der Rückstand fraktioniert, wobei die Hauptmenge überging: $Kp_{0,8\ mm}$ 229—32° bei 240—60° Badtemperatur. Ausbeute: 4,5 g gelblicher, in der Kälte erstarrender Syrup = 76% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in heißem Benzin, schwer in Wasser.

Acetylierung.

Eine kleine Menge des Syrups wurde in Pyridin acetyliert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Syrup, der in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Schwefelsäure, Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Acetat ist leicht löslich, bis auf Benzin und Wasser. Eine Kristallisation konnte nicht erreicht werden.

Toluolsulfonierung.

0,6 g Monoaceton 6 anilinoglucose wurden mit 0,4 g Toluolsulfochlorid (1 : 1) in Pyridin gelöst und 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Darauf wurde das Pyridin im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0,55 g vom Fp. 195°.

Drehung: 0,2847 g in 10 ccm Chloroform geben

$$\alpha = -0{,}30^{\circ} \ldots (\alpha)_D^{25} = -10{,}54^{\circ}.$$

Monoacetonglucosyldiphenylthioharnstoff.

1,5 g Monoaceton 6 anilinoglucose wurden mit 5 ccm Phenylsenföl ½ Stunde lang auf 210° erwärmt. Darauf wurde

das überschüssige Phenylsenföl im Vakuum abdestilliert, wobei die Badtemperatur bis auf 250° gesteigert wurde. (Es schieden sich dabei Kristalle von Thiocarbanilid in der Vorlage ab). Der Kolbenrückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Der Fp. von 190°, konnte durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol nicht erhöht werden.

Stickstoffbestimmung: 0,1105 g geben bei 755,3 mm corr. und 21° C 6,48 ccm N_2.
Gef. 6,76% N
Ber. 6,51% N für C_{22} H_{26} O_5 N_2 S (430,3)

Beim Stehen einer Lösung von Monoaceton 6 anilinoglucose in Phenylsenföl bei Zimmertemperatur kristallisierte ein Produkt vom Fp 67° aus, das sich aber nicht reinigen ließ.

Reaktion von Diphenylthioharnstoff mit 5,6 Anhydromonoacetonglucose.

Um den Monoacetonglucosyldiphenylthioharnstoff womöglich direkt zu erhalten, wurden 2 g Monoaceton 5,6 anhydroglucose mit 2,3 g Thiocarbanilid (1:1) erhitzt. Bei 100° setzte eine sehr energische Reaktion ein, in deren Verlauf die Temperatur bis auf 160° stieg. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Chloroform behandelt und warm vom Ungelösten abgesaugt. Fp 236°. Ausbeute 1,3 g. Das Produkt erwies sich als Diphenylharnstoff.

Aus der Mutterlauge wurde durch Eindunsten ein Syrup erhalten, der in Pyridin acetyliert wurde. Es resultierte eine glasig amorphe pulverisierbare Substanz, die leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Benzin und Wasser ist. Im Hochvakuum ging ein geringer Teil bei 280° Badtemperatur und 0,2 mm Druck über und erstarrte kristallin. Das Destillat ist schwefelhaltig und reduziert Fehlingsche Lösung nach Kochen mit Salzsäure.

Di (monoacetonglucosyl) anilin.

2 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 0,5 g Anilin vermischt und durch Erwärmung auf 80° zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein farbloser, glasig erstarrender Syrup, der nicht kristallisierfähig war. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, mäßig in Wasser. Dieselbe Substanz bildet

den Kolbenrückstand bei der Hochvakuumdestillation der Monoaceton 6 anilinoglucose.

Acetylierung.

Die Hauptmenge des Di (monoacetonglucosyl) anilins wurde in Pyridin acetyliert. Nach Abdestillieren des Pyridins konnte der Rückstand direkt aus Alkohol umkristallisiert werden. Fp 194°. Ausbeute ca .2 g.

Acetylbestimmung: 0,3685 g verbrauchen 9,48 ccm n/4 NaOH.
Gef. 27,65% CH_3CO
Ber. 25,85% CH_3CO für $C_{32}H_{43}O_{14}N$ (665,3).

Stickstoffbestimmung: 0,4721 g geben 9,2 ccm N_2 bei 761 mm corr. und 18,5° C.
Gef. 2,27% N
Ber. 2,11% N wie oben.

Reaktion von 5,6 Anhydromonoacetonglucose mit 2,4 Dibromanilin.

2 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 5 g 2,4 Dibromanilin (1:2) erhitzt. Bei 120° setzte eine Reaktion ein, in deren Verlauf die Temperatur auf 145° stieg. Das syrupöse Reaktionsgemisch wurde acetyliert, wonach ein Teil kristallisierte, der sich als 2,4 Dibromacetanilid erwies. (Fp 145°.) Der Aminozucker konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Ganz ähnlich verhielt sich 2,5 Dibromanilin.

B. Säureamide.

Negative Versuche.

Benzamid.

0,5 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 0,3 g Benzamid auf 140° erhitzt, der Schmelze 1 Tropfen Pyridin zugefügt, und 2 Stunden auf 140° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Benzol behandelt, wobei ein Teil kristallisierte, der sich als Benzamid erwies. Fp 125°. Gemischt mit Benzamid Fp 126°. Aus der Mutterlauge konnten auch durch Acetylierung keine nennenswerte Mengen kristallisierten Materials gewonnen werden.

Dibenzamid.

Molekulare Mengen 5,6 Anhydromonoacetonglucose und Dibenzamid wurden unter Zugabe von einem Tropfen Pyridin längere Zeit auf 150° erwärmt. Aus der Schmelze konnte nur etwas unverändertes Dibenzamid zurückgewonnen werden.

Benzanilid.

0,5 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 0,5 g Benzanilid unter Pyridinzusatz auf 140° erhitzt und noch längere Zeit weiter erwärmt. Das beim Abkühlen teilweise kristallin erstarrende Produkt erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als unverändertes Benzanilid: Fp und Misch-Fp 163°. Aus der Mutterlauge war nichts brauchbares zu erhalten.

Benzoyl-2,4 dibromanilid.

Molekulare Mengen 5,6 Anhydromonoacetonglucose und Benzoyl- 2,4 dibromanilid wurden unter Pyridinzusatz 1 Stunde auf 180° erwärmt. Es konnte lediglich unverändertes Anilid zurückgewonnen werden.

Toluolsulfamid.

0,5 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 0,43 g Toluolsulfamid (1:1) ca. 2 Stunden auf 140° erwärmt. Danach blieb eine Probe mit Pyridin erhitzt farblos. Das syrupöse Produkt ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Benzin. Eine Kristallisation konnte nicht erreicht werden.

Ein Ansatz mit ½ Mol Amid lieferte kein besseres Resultat.

Toluolsulfomethylamid.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 0,92 g Toluolsulfomethylamid (1:1) auf 150° erwärmt und nach Zugabe von einem Tropfen Pyridin 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Weder der resultierende braune Syrup, noch sein Acetylierungsprodukt waren kristallisierfähig.

Toluolsulfo-2,4 dibromanilid.

Aequimolare Mengen 5,6 Anhydromonoacetonglucose und Toluolsulfo- 2,4 dibromanilid wurden unter Pyridinzusatz auf

200° erwärmt. Es wurde lediglich eine Zersetzung des Zuckers erreicht. Das Anilid konnte zurückgewonnen werden.

Positive Versuche.

Monoaceton-6 toluolsulfanilidoglucose.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 1,24 g Toluolsulfanilid (1:1) zusammengeschmolzen und die Schmelze, nach Zugabe eines Tropfens Pyridin, auf 150° erhitzt. Bald setzte eine energische Reaktion ein, in deren Verlauf das Gemisch sich unter Braunfärbung stark erwärmte, und das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Es wurde nach dem Erkalten aus Methanol umkristallisiert. Der Fp. von 195° konnte durch nochmaliges Umkristallisieren aus Methanol nicht erhöht werden. Die Substanz ist unlöslich in Benzin, schwer in Benzol und Wasser, gut in warmen Alkoholen. Ausbeute einschließlich der, aus der Mutterlauge mit Wasser gefällten Anteile 92% d. Th. Das Produkt ist identisch mit dem, durch Toluolsulfonierung der Monoaceton- 6-anilinoglucose gewonnenen: Misch-Fp 195°.

Drehung: 0,3502 g in 10 ccm Chloroform geben
$\alpha = -0{,}36°$. $(\alpha)_D^{25} = -10{,}28°$.
0,1816 g in 5 ccm Methanol geben
$\alpha = -0{,}26°$. $(\alpha)_D^{25} = -7{,}16°$.

CH-Bestimmung: 0,1820 g geben 0,3949 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.
Gef. 59,18% C 6,06% H.
Ber. 58,76% C 6,06% H für $C_{22}H_{27}O_7NS$ (449,3).

Stickstoffbestimmung: 0,1378 g geben bei 756 mm und 22° C
4,0 ccm N_2
0,2159 g geben bei 754 mm und 18,5° C
6,1 ccm N_2
Gef. 3,38% N und 3,28% N.
Ber. 3,12% N.

Verseifungsversuche.

In der Hoffnung, durch Abspaltung des Toluolsulfosäurerestes die Monoaceton-6-anilinoglucose in kristallisierter Form zu erhalten, wurden 0,5 g Monoaceton 6 toluolsulfanilidoglucose mit 20 ccm 40%iger Natronlauge 40 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es konnte jedoch kein definierbares Reaktionsprodukt isoliert werden.

Ebenso erfolglos war 12-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Destillation mit Aetzkali.

1 g Monoaceton 6 toluolsulfanilidoglucose wurde mit 1,5 g trockenem gepulvertem Aetzkali gemischt und der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Temperatur wurde bis 280° gesteigert. Dabei trat Zersetzung ein und in der Vorlage fand sich lediglich Anilin.

Diacetylmonoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose.

1 g Monoaceton 6 toluolsulfanilidoglucose wurde in Pyridin gelöst und mit 1½ ccm Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung fiel durch Zusatz von viel Wasser das Acetat aus und kristallisierte beim Reiben. Der Fp. von 168° konnte durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht erhöht werden. Ausbeute 1,1 g = 93% d. Th.
Drehung: 0,2140 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = +0{,}55°$. $(\alpha)_D^{20} = +12{,}85°$.
0,0821 g in 5 ccm Eisessig geben bei 20°
$\alpha = +0{,}08°$. $(\alpha)_D^{20} = +4{,}87°$.
Acetylbestimmung: 0,4143 g verbrauchen 6,1 ccm n/4 NaOH.
Gef. 15,85% CH_3CO.
Ber. 16,15% für $C_{26}H_{31}O_9NS$ (533,3).

Dibenzoylmonoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose.

1 g Monoaceton 6 toluolsulfanilidoglucose wurde in Pyridin gelöst, mit 1,8 ccm Benzoylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Pyridins im Vakuum wurde der Rückstand in Aether/Wasser aufgenommen, die ätherische Schicht mit Schwefelsäure, Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde zur Entfernung des Benzoylchlorids mehrere Tage unter Sodalösung aufbewahrt. Darauf wurde in Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die nunmehr kristallisierende Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert. Prismen vom Fp 163° Ausbeute 0,7 g = 48% der Th. Der Schmelz-

punkt konnte durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr erhöht werden.

Drehung: 0,2997 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = -2{,}33^{0}. \quad (\alpha)_{D}^{20} = -38{,}9^{0}.$$

CH-Bestimmung: 0,1215 g geben 0,2944 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
Gef. 66,08% C u. 5,88% H
Ber. 65,7 % C u. 5,37% H für $C_{36}H_{35}O_9NS$ (657,3).

Eine Toluolsulfonierung der Monoaceton 6 toluolsulfanilidoglucose war durch mehrtägiges Stehen mit Toluolsulfochlorid in Pyridin im Brutraum nicht zu erreichen. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen.

Monoaceton-6-α-naphtalinsulfanilidoglucose.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 1,42 g α-Naphtalinsulfanilid (1 : 1) auf 140° erwärmt. Durch Zugabe von einem Tropfen Pyridin kam die Reaktion in Gang, in deren Verlauf starke Selbsterwärmung eintrat und das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Es wurde aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Fp 223—25°.

Drehung: 0,0529 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = -0{,}15^{0}. \quad (\alpha)_{D}^{20} = -14{,}2^{0}.$$

Stickstoffbestimmung: 0,1952 g geb. b. 752 mm u. 23° C 5,5 ccm N_2
0,2158 g geb. b. 757 mm u. 22,5° C 5,6 ccm N_2
Gef. 3,13% N und 2,99% N
Ber. 2,89% N für $C_{25}H_{27}O_7NS$ (485,3).

Monoaceton-6-β-naphtalinsulfanilidoglucose.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 1,42 g β-Naphtalinsulfanilid (1:1) auf 150° erwärmt, und durch Zugabe von einem Tropfen Pyridin die Reaktion eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 200°, und das Additionsprodukt kristallisierte aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte der Fp auf 228—30° gebracht werden. Ausbeute 1,6 g = 67% d. Th.

Stickstoffbestimmung: 0,1501 g geben bei 756 mm corr. und 17,5° C 3,75 ccm N_2.
Gef. 2,92% N.
Ber. 2,89% N für $C_{25}H_{27}O_7NS$ (485,3).

Monoaceton-6-toluolsulfo-β-naphtylamidoglucose.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 1,5 g Toluolsulfo-β-naphtylamid auf 150° erwärmt. Auf Zusatz von einem Tropfen Pyridin setzte die Reaktion ein, verlief aber sehr träge. Nach 2 stündigem Erwärmen wurde der gebildete dunkle Syrup mit Alkohol behandelt, wobei er kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Fp auf 172°. Ausbeute sehr schlecht.

Drehung: 0,1831 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = +\ 0{,}6^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = +\ 16{,}4^{0}.$$

Schwefelbestimmung: 0,2652 g geben 0,1177 g $BaSO_4$
Gef. 6,1% S.
Ber. 6,4% S für $C_{26}H_{29}O_7NS$ (499,3).

Addition von Toluolsulfo-β-phenyläthylamid an 5,6 Anhydromonoacetonglucose.

1,85 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurden mit 2,55 g Toluolsulfo-β-phenyläthylamid auf 150° erwärmt. Nach Pyridinzugabe wurde noch 1 Stunde auf 150° gehalten. Das Reaktionsprodukt war nicht zur Kristallisation zu bringen und wurde daher in Pyridin acetyliert, und das Acetat in Aether gereinigt. Nach mehrtägigem Stehen unter Alkohol kristallisierten geringe Mengen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Fp 117°.

Monoaceton 6 Toluolsulfo-p-methoxyphenylamidoglucose.

1 g 5,6 Anhydromonoacetonglucose wurde mit 1,39 g Toluolsulfo-p-anisidin (1:1) auf 150° erwärmt. Ein Tropfen Pyridin löste die Reaktion aus, die sehr energisch verlief. Die Masse wurde noch einige Zeit auf Temperatur gehalten und nach dem Abkühlen aus Alkohol umkristallisiert. Fp 197° konnte durch weiteres Umkristallisieren nicht gesteigert werden. Ausbeute 83% d. Th.

Drehung: 0,1016 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = +\ 0{,}13^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = +\ 6{,}4^{0}.$$

Stickstoffbestimmung: 0,1265 g geben b. 764 mm u. 18° C 3,3 ccm N_2
0,1605 g geben b. 757 mm u. 19° C 4,1 ccm N_2
Gef. 3,08% N und 2,98% N
Ber. 2,92% N für $C_{23}H_{29}O_8NS$ (479,2).

Acetylierung.

1 g Monoaceton 6 toluolsulfo-p-methoxyphenylamidoglucose wurde in Pyridin acetyliert. Das Acetat konnte direkt mit Wasser aus der Pyridinlösung ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert werden. Fp 158—59°.

Acetonabspaltung.

2 g Monoaceton 6 toluolsulfo-p-methoxyphenylamidoglucose wurden mit 40 ccm 50%iger Essigsäure am Rückflußkühler gekocht und die Reaktion polarimetrisch verfolgt:

Zeit	1 Std.	1 Std. 45 m.	2 Std. 15 m.
Dreh.	+ 3,37°	+ 3,6°	+ 3,6°

Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum blieb die 6 Toluolsulfo-p-methoxyphenylamidoglucose in syrupöser Form zurück. Die nicht kristallisierfähige Substanz wurde in Pyridin acetyliert. Das Acetat konnte mit viel Wasser direkt ausgefällt werden. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmolz es zwischen 127 und 134°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel konnte die β-Form vom Fp 151—52° isoliert werden.
Drehung: 0,2220 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 0{,}55^{\circ}. \ (\alpha)_D^{20} = + 12{,}4^{\circ}.$$

Aus der Mutterlauge konnte ein Gemisch, in dem die α-Form angereichert war, gewonnen werden. Fp 121—30°.
Drehung: 0,1551 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 1{,}53^{\circ}. \ (\alpha)_D^{20} = + 49{,}25^{\circ}.$$

C. Nähere Untersuchungen in der Reihe der 6-Toluolsulfanilidoglucose.

1. Furoide Reihe.

1,2,3,5-Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucose.

1 g 3,5-Diacetylmonoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose wurde mit 20 ccm 50%iger Essigsäure unter Rückfluß gekocht. In Abständen von je ½ Stunde wurde die Lösung abgekühlt und mit den ausfallenden Kristallen Schmelzpunktproben ge-

macht. Sie erwiesen sich jedesmal als Ausgangsmaterial. Nach einer Kochdauer von 2 Stunden fiel beim Abkühlen nichts mehr aus. Die Lösung zeigte die Drehung $\alpha = + 1{,}53^0$, die durch weiteres ½stündiges Kochen nicht verändert wurde.

Die, nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum, zurückbleibende 3,5-Diacetyl-6-toluolsulfanilidoglucose war nicht kristallisierfähig und wurde daher in Pyridin acetyliert. Das so gewonnene Tetracetat kristallisierte nach Abdestillieren des Pyridins aus Alkohol in langen verfilzten Nadeln und schmolz bei 134—37°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte die α-Form isoliert werden. Fp 139/40°. Ausbeute 28% d. Th.

Drehung: 0,2389 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = + 3{,}55^0$. $(\alpha)_D^{19} = + 74{,}3^0$.

Acetylbestimmung: 0,2517 g verbr. 7,07 ccm n/4 Lauge
Gef. 30,21% CH_3CO
Ber. 29,81% CH_3CO für $C_{27}H_{31}O_{11}NS$ (577,3).

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte durch Zusatz von Wasser die unreine β-Form als Syrup gewonnen werden. Nach Reinigen in Aether und Trocknen in der Pistole zeigte das Produkt die

Drehung: $(\alpha)_D^{20} = + 20{,}7^0$ (0,3308 g in 5 ccm Chloroform gaben $\alpha = + 1{,}37^0$.)

Um etwaigen Acetylverlust festzustellen, wurde das Produkt nachacetyliert und zeigte jetzt $(\alpha)_D^{20} = + 18{,}35^0$.
(0,1227 g in 5 ccm Chloroform geben $\alpha = + 0{,}45^0$.)

Reaktion mit HBr in Eisessig.

1,7 g 1,2,3,5-Tetracetyl-6-toluolsulfanilido-β-glucose wurden mit 5,8 g 33%iger HBr/Eisessig-Lösung (1:8) 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde die klare Lösung in abs. Aether aufgenommen und mehrmals mit Eiswasser ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Produkt war nicht kristallisierfähig. Auch ein kristallisiertes Methylglucosid war daraus durch Kochen mit abs. Methanol und Silbercarbonat nicht zu erhalten.

Reaktion mit Titantetrachlorid.

1,15 g des Acetats wurden in absolutem Chloroform gelöst, und eine Lösung von 0,4 g Titantetrachlorid in abs. Chlo-

roform zugesetzt. Das Gemisch wurde 3 Stunden bei 50° stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung mehrmals mit Eiswasser geschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem zurückbleibenden Syrup konnten durch Behandeln mit Benzol/Benzin geringe Mengen eines kristallisierten Produktes vom Fp. 114—18° gewonnen werden. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Benzin stieg der Schmelzpunkt auf 120—22°.

2. Pyroide Reihe.

6-Toluolsulfanilido-β-glucose.

10 g Monoaceton-6-toluolsulfanilidoglucose wurden mit 100 ccm 50%iger Essigsäure unter Rückfluß gekocht und der Reaktionsverlauf polarimetrisch verfolgt:

Minuten	45	80	110	140	170
Dreh.	+ 4,75°	+ 5,18°	+ 5,32°	+ 5,5°	+ 5,5°

Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum wurde der syrupöse Rückstand in Methanol aufgenommen, und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nach 2 Tagen war die Hauptmenge des Zuckers in feinen, weichen Nadeln auskristallisiert. Aus der Mutterlauge wurden durch Stehen mit Wasser weitere Mengen gewonnen. Ausbeute 8,2 g = 90% d. Th. Fp 87—89°.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Essigester, Benzol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Benzin.

Mutarotation: 0,3971 g in 5 ccm Aceton geben

10 Min. nach dem Auflösen $\alpha = -0{,}05°$

$(\alpha)_D^{20} = -0{,}63°$

40 „ „ „ „ $\alpha = +5{,}1°$

$(\alpha)_D^{20} = +64{,}2°$

18 Std. „ „ „ ebenso.

0,1160 g in 5 ccm Pyridin geben

2 Min. nach dem Auflösen $\alpha = +1{,}33°$

15 „ „ „ „ ebenso.

25 „ „ „ „ ebenso.

$(\alpha)_D^{20} = +57{,}7°$

Durch Zugabe von wenig Wasser zu der Pyridinlösung konnte ebenfalls keine Drehungsänderung mehr bewirkt werden.

Kristallwasserbestimmung:
0,1991 g verlieren bei 80° über P_2O_5 0,0124 g
Gef. 6,22% Wasser
Ber. 6,19% Wasser für $C_{19}H_{23}O_7NS + 1\frac{1}{2} H_2O$ (436,2)

Die trockene Substanz schmilzt zwischen 95 und 110°.

CH-Bestimmung: 0,1108 g geben 0,2134 g CO_2 und 0,0572 g H_2O
0,1296 g geben 0,2488 g CO_2 und 0,0678 g H_2O
Gef. 52,53% C und 5,78% H
Gef. 52,36% C und 5,84% H
Ber. 52,27% C und 6,01% H
für $C_{19}H_{23}O_7NS + 1\frac{1}{2} H_2O$ (436,2)

Titration nach Willstätter-Schudel-Goebel.

0,2185 g verbrauchen 10,60 ccm n/10 Jodlösung
Gef. für 0,0005 Mol 10,58 ccm n/10 Jodlösung (ber. 10 ccm)

Nach Behandlung mit Natronlauge:

Die eingewogene Substanz wurde in ca. 10 ccm H_2O gelöst und 5 ccm n NaOH zugefügt, 1 Stunde stehen gelassen, neutralisiert und in der üblichen Weise weiter behandelt.

0,2120 g verbrauchen 9,66 ccm n/10 Jodlösung
Gef. für 0,0005 Mol 9,95 ccm n/10 Jodlösung
0,2716 g verbrauchen 12,13 ccm n/10 Jodlösung
Gef. für 0,0005 Mol 9,75 ccm n/10 Jodlösung

Bei diesen Versuchen bildeten sich kleine Mengen Jodoform.

Fuchsinschweflige Säure wird von 6-Toluolsulfanilidoglucose nicht gerötet.

1,2,3,4-Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucose.

4,3 g 6-Toluolsulfanilido-β-glucose wurden in Pyridin gelöst und mit 8 ccm Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Acetat wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Lange verfilzte Nadeln vom Fp. 162—77°. Ausbeute 93% d. Th.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte die β-Form isoliert werden. Fp 190°.

Drehung: 0,4224 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = +1{,}68°$. $(\alpha)_D^{20} = +19{,}87°$.

Acetylbestimmung: 0,3616 g verbr. 10,58 ccm n/4 Lauge
Gef. 31,5% CH_3CO
Ber. 29,8% CH_3CO für $C_{27}H_{31}O_{11}NS$ (577,3)

Aus der Mutterlauge wurde ein Gemisch gewonnen, in dem die α-Form angereichert war. Fp 155—58°.

Drehung: 0,2279 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 2{,}94^0 \; (\alpha)_D^{20} = + 64{,}5^0.$$

Wird die Acetylierung der 6-Toluolsulfanilidoglucose, ausgehend vom syrupösen Zucker bei 0° oder bei 100°, statt bei Zimmertemperatur ausgeführt, so entsteht ein Acetatgemisch vom Fp 179° bezw. 188°.

1 Chlortriacetyl-6-toluolsulfanilidoglucose.

2,9 g Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose und 1,05 g Titantetrachlorid (1 : 1) wurden in 10 ccm abs. Chloroform 3 Stunden bei 50° stehen gelassen. Dann wurde die Lösung 3 mal mit Eiswasser durchgeschüttelt, getrocknet, im Vakuum eingedampft, und die zurückbleibenden Kristalle aus kaltem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g. Leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin. Fp 84—95°. Die schlechte Ausbeute ist wohl darauf zurückzuführen, daß in einer Nebenreaktion Toluolsulfochlorid abgespalten wird, dessen Geruch beim Eindunsten der Mutterlauge deutlich wahrnehmbar ist.

Drehung: 0,2723 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 6{,}25^0. \; (\alpha)_D^{20} = + 114{,}9^0.$$

Chlorbestimmung: 0,2516 g geben 0,0625 g AgCl
Gef. 6,15% Cl
Ber. 6,41% Cl für $C_{25}H_{28}O_9NSCl$ (553,7)

Bromkörper A.

29 g (0,05 Mol) Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose wurden mit 96 g Bromwasserstoff-Eisessig (0,4 Mol HBr) 2½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde die rotbraune Lösung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der Br'-Reaktion mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Der Bromkörper kristallisierte zum Teil direkt aus; der Rest wurde durch Abdunsten des Aethers gewonnen. Ausbeute 15 g = 50% d. Th. Ein Teil wurde aus Benzol umkristallisiert. Fp 144—45° (aus der benzolischen Mutterlauge kann der Rest mit Metanol ausgefällt werden).

Drehung: 0,2582 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 7{,}0^0. \; (\alpha)_D^{22} = + 135{,}6^0.$$

Brombestimmung: 0,2873 g geben 0,2660 g Ag Br
Gef. 39,4% Br
Ber. 39,85 Br für $C_{18}H_{20}O_7 NBr_3$ (602)

Untersuchung der Mutterlauge.

Die schlechte Ausbeute an Bromkörper veranlaßte mich, die Mutterlauge einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Dabei wurden durch weiteres Eindunsten der ätherischen Lösung und Zusatz von Methanol zunächst 4,5 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 46° gewonnen, die kein Reduktionsvermögen und keine Drehung zeigte und sich als Ditolyldisulfid erwies.

CH-Bestimmung: 5,024 mg geben 12,575 mg CO_2 und 2,560 mg H_2O
Gef. 68,53% C und 5,72% H
Ber. 68,25% C und 5,72% H für $C_{14}H_{14}S_2$ (246,2)
Schwefelbestimmung: 0,2117 g geben 0,3927 g $BaSO_4$
Gef. 25,48% S
Ber. 26,03% S

(Bei einem anderen Ansatz wurde die theoretische Menge des Sulfids gewonnen.)

Die nunmehr verbleibende Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform behandelt. Dabei kristallisierte ein Teil. Nach dem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt. Ausbeute 3,5 g. Die Substanz erwies sich als ein bromwasserstoffsaures Salz. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat sofort eine Fällung von Bromsilber. Mit Wasser verschmiert sie und reagiert kongosauer. Sie ist löslich in Natronlauge und warmen Alkoholen, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und läßt sich nicht umkristallisieren; reduziert Fehlingsche Lösung. Ein Fp ließ sich nicht bestimmen, da bei 120° Zersetzung eintritt.

Brombestimmung: 0,2478 g geben 0,2748 g AgBr
Gef. 47,2% Br.
Acetylbestimmung: 0,3777 g verbrauchen 2,5 ccm $^n/_4$ Lauge
Gef. 7,12% CH_3CO

Beim Behandeln der Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose mit nur 5 Mol HBr wurde das Bromhydrat als einziges Reaktionsprodukt gewonnen. Ein Teil des Bromhydrats wurde mit Silbercarbonat und absolutem Methanol gekocht, bis die Lösung kein locker gebundenes Br mehr enthielt (¾ Stunden). Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum blieb ein Syrup, der starkes Reduktionsvermögen zeigte. Er wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Das dadurch erhaltene Produkt war ebenfalls nicht kristallisierfähig, zeigte sehr starkes Reduktionsvermögen, reagierte sauer und ent-

hielt wahrscheinlich eine Doppelbindung. Wegen der syrupösen Beschaffenheit wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

1,4 g des Bromhydrates wurden mit 1,1 g Silberacetat und 100 g Eisessig 2½ Stunden geschüttelt, worauf die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr enthielt. Darauf wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert, und der nicht kristallisationsfähige Rückstand in Pyridin acetyliert. Das Acetat kristallisierte nach Abdestillieren des Pyridins auf Zusatz von Wasser. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol und läßt sich, wenn auch schlecht, aus Eisessig umkristallisieren. Fp 125—30°.

Natronkalkdestillation.

1 g des Bromhydrates wurde mit Natronkalk gemischt und im Wasserstrahlvakuum auf 350° erhitzt. Dabei gingen wenige Tropfen eines gelben Oeles über. Es handelt sich wahrscheinlich um Anilin.

Die nach Absaugen des Bromhydrats verbleibende Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen Syrup, der Fehlingsche Lösung reduziert und locker gebundenes Brom enthält. Wahrscheinlich handelt es sich, wenigstens zum Teil, um die dem Bromhydrat zugrunde liegende Base.

Ein kristallisiertes Acetat konnte durch Behandeln mit Silberacetat in Eisessig und nachacetylieren in Pyridin nicht gewonnen werden.

Bei einem anderen Ansatz wurde die Mutterlauge des Bromkörpers A nach Abscheidung des Ditolyldisulfids eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen geringe Mengen einer kristallisierten Substanz über, die nach Umkristallisieren aus Methanol den Fp 78—80° zeigte und sich als 2,4-Dibromanilin erwies: Misch-Fp 79°.

Im Kolbenrückstand konnten bedeutende Mengen Ameisensäure durch Abscheidung als basisches Kupfersalz nachgewiesen werden.

Triacetylmethylglycosid A.

1,35 g Bromkörper A wurden mit 1 g Silbercarbonat und 30 ccm abs. Methanol unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr enthielt, was nach

¾ Stunden erreicht war. Nach Abfiltrieren vom Silberschlamm wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert und der kristalline Rückstand bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Methanol umkristallisiert. Fp 139—40°. Ausbeute 70% d. Th. Die Substanz ist löslich in starken Säuren und zeigt nach Kochen mit Salzsäure schwaches Reduktionsvermögen.
Drehung: 0,2218 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = +\ 0{,}17^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = +\ 3{,}83^{0}$$

CH-Bestimmung: 0,1874 g geben 0,2838 g CO_2 u. 0,0701 g H_2O
Gef. 41,30% C und 4,18% H
Ber. 41,4% C und 3,84% H

Stickstoffbestimmung: 0,1904 g geb. b. 749 mm u. 20° C 4,5 ccm N_2
0,1334 g geb. b. 749 mm u. 20° C 3,1 ccm N_2
Gef. 2,71% N und 2,67% N
Ber. 2,54% N

Brombestimmung: 0,2082 g geben 0,1428 g AgBr
Gef. 29,2% Br
Ber. 29,0% Br

Methoxylbestimmung: 51,6 mg verbrauch. 5,7 ccm n/10 Thiosulfat
Gef. 5,71% OCH_3
Ber. 5,62% OCH_3

Acetylbestimmung: Es wurden zunächst ca. 3% zu wenig gefunden und daher die Bestimmung nach der Vorschrift für N-Acetyl wiederholt:
0,4285 g verbrauchen 9,6 ccm n/4 Lauge
Gef. 24,1% CH_3CO
Ber. 23,4% CH_3CO

Sämtl. berechneten Analysenwerte für $C_{19}H_{21}O_8NBr_2$ (551).

Methylglycosid A.

1 g Triacetylmethylglycosid A wurde in 20 ccm abs. Methanol mit 1/100 der berechneten Menge Natriummethylat 5 Minuten unter Rückfluß gekocht. Danach reagierte die Lösung neutral. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Methanol umkristallisiert. Fp 172°. Ausbeute 90% d. Th. Die Substanz kristallisiert in Prismen und ist in allen Lösungsmitteln, außer Pyridin, ziemlich schwer löslich, ebenso in Schwefelsäure, leichter in Salzsäure und Essigsäure. Sie zeigt erst nach langem Kochen mit Salzsäure äußerst schwaches Reduktionsvermögen.
Drehung: 0,1557 g in 5 ccm Pyridin geben

$$\alpha = -\ 0{,}15^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = -\ 4{,}82^{0}.$$

Brombestimmung: 0,2591 g geben 0,2304 g AgBr
Gef. 37,84% Br
Ber. 37,6% Br für $C_{13}H_{15}O_5NBr_2$ (425,04)
Methoxylbestimmung: 42,2 mg verbrauchen 6,2 ccm n/10 Thiosulfat
Gef. 7,59% OCH_3
Ber. 7,29% OCH_3

Acetyl wurde nicht gefunden.

Acetylierung:

Die Acetylierung in Pyridin liefert das ursprüngliche Triacetylmethylglycosid A zurück. Eine OH-Gruppe bleibt unverestert.

Bromabspaltungsversuch.

½ g Methylglycosid A wurde mit je 6 ccm Alkohol und 40%iger Natronlauge 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei zum Schluß noch 3 ccm Natronlauge zugegeben wurde. Das Ausgangsmaterial konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Destillation mit Aetzkali.

½ g Glycosid wurde mit 1 g Aetzkali verrieben und im Vakuum bis auf 200° erhitzt. Dabei schäumte das Gemisch stark und zersetzte sich zum Schluß unter Dunkelfärbung. Ein Destillat wurde nicht erhalten. Auch bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation des Kolbenrückstands ging nichts über.

Entmethylierungsversuch.

1 g des Glycosids wurde mit 20 ccm nHCl 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde der größte Teil der Substanz überhaupt nicht angegriffen. Soweit eine Reaktion stattfand, bestand sie in Zersetzung und Abscheidung eines dunklen Oeles. Aus der Lösung konnten durch Neutralisieren und Eindampfen im Vakuum nur minimale Mengen amorpher Substanz gewonnen werden, die Reduktionsvermögen besaß.

Reduktion mit Natriumamalgam.

1 g Glycosid wurde in Wasser mit 10 g Natriumamalgam behandelt bis dasselbe verbraucht war. Dabei spaltete die Substanz Brom ab. Nach Neutralisieren und Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit Aceton extrahiert, dieses

abdestilliert, und das zurückbleibende amorphe Produkt acetyliert. Jedoch konnte auch hierdurch keine kristallisierte Substanz gewonnen werden.

Oxydation mit Bleitetraacetat.

0,8 g Glycosid wurden mit der berechneten Menge Bleitetraacetat in 35 ccm Eisessig gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum blieb ein nicht kristallisierfähiger Syrup.

Tetraacetat A.

1,2 g Bromkörper A wurden mit 0,67 g Silberacetat und 60 ccm Eisessig 2 Stunden geschüttelt. Danach enthielt die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr. Sie wurde vom Silberschlamm abgesaugt und das Acetat mit viel Wasser gefällt. Nach Umkristallisieren aus Methanol hatte es den Fp 168°, der nicht erhöht werden konnte. Ausbeute 70% d. Th.
Molekulargewichtsbestimmung:

0,288 mg in 4,110 mg Campher geben 5,0° Depr. 560
0,289 mg in 3,500 mg Campher geben 6,1° Depr. 543
$C_{20}H_{21}O_9NBr_2$ = 579

Drehung: 0,2887 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = +\ 1{,}09°$. $(\alpha)\ _D^{26} = +\ 18{,}9°$.

Acetylbestimmung: 0,2099 g verbrauchen 6,04 ccm n/4 Lauge
Gef. 30,95% CH_3CO
Ber. 29,7% CH_3CO f. $C_{20}H_{21}O_9\ NBr_2$ (579)

Verseifung.

½ g des Acetats wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Der nach Abdestillieren des Methanols erhaltene Syrup war nicht kristallisierfähig. Löslich in Wasser.

1 g Acetat wurde mit 20 ccm 10 n methylalkoholischem Ammoniak über Nacht stehen gelassen. Auch hierbei wurde ein nicht kristallisierender Syrup erhalten, der aber im Gegensatz zum ersten Produkt in Wasser unlöslich war.

Tetracetylmethylglycosid B.

½ g Triacetylmethylglycosid A wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisierte das Umsetzungsprodukt aus. Nach längerem Stehen mit viel Wasser wurde es abgesaugt und zwei-

Drehung: 0,2279 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 2{,}94^{0} \; (\alpha)_{D}^{20} = + 64{,}5^{0}.$$

Wird die Acetylierung der 6-Toluolsulfanilidoglucose, ausgehend vom syrupösen Zucker bei 0° oder bei 100°, statt bei Zimmertemperatur ausgeführt, so entsteht ein Acetatgemisch vom Fp 179° bezw. 188°.

1 Chlortriacetyl-6-toluolsulfanilidoglucose.

2,9 g Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose und 1,05 g Titantetrachlorid (1 : 1) wurden in 10 ccm abs. Chloroform 3 Stunden bei 50° stehen gelassen. Dann wurde die Lösung 3 mal mit Eiswasser durchgeschüttelt, getrocknet, im Vakuum eingedampft, und die zurückbleibenden Kristalle aus kaltem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g. Leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin. Fp 84—95°. Die schlechte Ausbeute ist wohl darauf zurückzuführen, daß in einer Nebenreaktion Toluolsulfochlorid abgespalten wird, dessen Geruch beim Eindunsten der Mutterlauge deutlich wahrnehmbar ist.

Drehung: 0,2723 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 6{,}25^{0}. \; (\alpha)_{D}^{20} = + 114{,}9^{0}.$$

Chlorbestimmung: 0,2516 g geben 0,0625 g AgCl
Gef. 6,15% Cl
Ber. 6,41% Cl für $C_{25}H_{28}O_9NSCl$ (553,7)

Bromkörper A.

29 g (0,05 Mol) Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose wurden mit 96 g Bromwasserstoff-Eisessig (0,4 Mol HBr) 2½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde die rotbraune Lösung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der Br'-Reaktion mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Der Bromkörper kristallisierte zum Teil direkt aus; der Rest wurde durch Abdunsten des Aethers gewonnen. Ausbeute 15 g = 50% d. Th. Ein Teil wurde aus Benzol umkristallisiert. Fp 144—45° (aus der benzolischen Mutterlauge kann der Rest mit Metanol ausgefällt werden).

Drehung: 0,2582 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 7{,}0^{0}. \; (\alpha)_{D}^{22} = + 135{,}6^{0}.$$

Brombestimmung: 0,2873 g geben 0,2660 g Ag Br
Gef. 39,4% Br
Ber. 39,85 Br für $C_{18}H_{20}O_7 NBr_3$ (602)

Untersuchung der Mutterlauge.

Die schlechte Ausbeute an Bromkörper veranlaßte mich, die Mutterlauge einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Dabei wurden durch weiteres Eindunsten der ätherischen Lösung und Zusatz von Methanol zunächst 4,5 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 46° gewonnen, die kein Reduktionsvermögen und keine Drehung zeigte und sich als Ditolyldisulfid erwies.

CH-Bestimmung: 5,024 mg geben 12,575 mg CO_2 und 2,560 mg H_2O
Gef. 68,53% C und 5,72% H
Ber. 68,25% C und 5,72% H für $C_{14}H_{14}S_2$ (246,2)
Schwefelbestimmung: 0,2117 g geben 0,3927 g $BaSO_4$
Gef. 25,48% S
Ber. 26,03% S

(Bei einem anderen Ansatz wurde die theoretische Menge des Sulfids gewonnen.)

Die nunmehr verbleibende Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform behandelt. Dabei kristallisierte ein Teil. Nach dem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt. Ausbeute 3,5 g. Die Substanz erwies sich als ein bromwasserstoffsaures Salz. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat sofort eine Fällung von Bromsilber. Mit Wasser verschmiert sie und reagiert kongosauer. Sie ist löslich in Natronlauge und warmen Alkoholen, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und läßt sich nicht umkristallisieren; reduziert Fehlingsche Lösung. Ein Fp ließ sich nicht bestimmen, da bei 120° Zersetzung eintritt.

Brombestimmung: 0,2478 g geben 0,2748 g AgBr
Gef. 47,2% Br.
Acetylbestimmung: 0,3777 g verbrauchen 2,5 ccm n/4 Lauge
Gef. 7,12% CH_3CO

Beim Behandeln der Tetracetyl-6-toluolsulfanilidoglucopyranose mit nur 5 Mol HBr wurde das Bromhydrat als einziges Reaktionsprodukt gewonnen. Ein Teil des Bromhydrats wurde mit Silbercarbonat und absolutem Methanol gekocht, bis die Lösung kein locker gebundenes Br mehr enthielt (¾ Stunden). Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum blieb ein Syrup, der starkes Reduktionsvermögen zeigte. Er wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Das dadurch erhaltene Produkt war ebenfalls nicht kristallisierfähig, zeigte sehr starkes Reduktionsvermögen, reagierte sauer und ent-

hielt wahrscheinlich eine Doppelbindung. Wegen der syrupösen Beschaffenheit wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

1,4 g des Bromhydrates wurden mit 1,1 g Silberacetat und 100 g Eisessig 2½ Stunden geschüttelt, worauf die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr enthielt. Darauf wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert, und der nicht kristallisationsfähige Rückstand in Pyridin acetyliert. Das Acetat kristallisierte nach Abdestillieren des Pyridins auf Zusatz von Wasser. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol und läßt sich, wenn auch schlecht, aus Eisessig umkristallisieren. Fp 125—30°.

Natronkalkdestillation.

1 g des Bromhydrates wurde mit Natronkalk gemischt und im Wasserstrahlvakuum auf 350° erhitzt. Dabei gingen wenige Tropfen eines gelben Oeles über. Es handelt sich wahrscheinlich um Anilin.

Die nach Absaugen des Bromhydrats verbleibende Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen Syrup, der Fehlingsche Lösung reduziert und locker gebundenes Brom enthält. Wahrscheinlich handelt es sich, wenigstens zum Teil, um die dem Bromhydrat zugrunde liegende Base.

Ein kristallisiertes Acetat konnte durch Behandeln mit Silberacetat in Eisessig und nachacetylieren in Pyridin nicht gewonnen werden.

Bei einem anderen Ansatz wurde die Mutterlauge des Bromkörpers A nach Abscheidung des Ditolyldisulfids eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen geringe Mengen einer kristallisierten Substanz über, die nach Umkristallisieren aus Methanol den Fp 78—80° zeigte und sich als 2,4-Dibromanilin erwies: Misch-Fp 79°.

Im Kolbenrückstand konnten bedeutende Mengen Ameisensäure durch Abscheidung als basisches Kupfersalz nachgewiesen werden.

Triacetylmethylglycosid A.

1,35 g Bromkörper A wurden mit 1 g Silbercarbonat und 30 ccm abs. Methanol unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr enthielt, was nach

¾ Stunden erreicht war. Nach Abfiltrieren vom Silberschlamm wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert und der kristalline Rückstand bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Methanol umkristallisiert. Fp 139—40°. Ausbeute 70% d. Th. Die Substanz ist löslich in starken Säuren und zeigt nach Kochen mit Salzsäure schwaches Reduktionsvermögen.

Drehung: 0,2218 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = +\ 0{,}17^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = +\ 3{,}83^{0}$$

CH-Bestimmung: 0,1874 g geben 0,2838 g CO_2 u. 0,0701 g H_2O
Gef. 41,30% C und 4,18% H
Ber. 41,4% C und 3,84% H

Stickstoffbestimmung: 0,1904 g geb. b. 749 mm u. 20° C 4,5 ccm N_2
0,1334 g geb. b. 749 mm u. 20° C 3,1 ccm N_2
Gef. 2,71% N und 2,67% N
Ber. 2,54% N

Brombestimmung: 0,2082 g geben 0,1428 g AgBr
Gef. 29,2% Br
Ber. 29,0% Br

Methoxylbestimmung: 51,6 mg verbrauch. 5,7 ccm n/10 Thiosulfat
Gef. 5,71% OCH_3
Ber. 5,62% OCH_3

Acetylbestimmung: Es wurden zunächst ca. 3% zu wenig gefunden und daher die Bestimmung nach der Vorschrift für N-Acetyl wiederholt:
0,4285 g verbrauchen 9,6 ccm n/4 Lauge
Gef. 24,1% CH_3CO
Ber. 23,4% CH_3CO

Sämtl. berechneten Analysenwerte für $C_{19}H_{21}O_8NBr_2$ (551).

Methylglycosid A.

1 g Triacetylmethylglycosid A wurde in 20 ccm abs. Methanol mit $^1/_{100}$ der berechneten Menge Natriummethylat 5 Minuten unter Rückfluß gekocht. Danach reagierte die Lösung neutral. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Methanol umkristallisiert. Fp 172°. Ausbeute 90% d. Th. Die Substanz kristallisiert in Prismen und ist in allen Lösungsmitteln, außer Pyridin, ziemlich schwer löslich, ebenso in Schwefelsäure, leichter in Salzsäure und Essigsäure. Sie zeigt erst nach langem Kochen mit Salzsäure äußerst schwaches Reduktionsvermögen.

Drehung: 0,1557 g in 5 ccm Pyridin geben

$$\alpha = -\ 0{,}15^{0}.\ (\alpha)_{D}^{20} = -\ 4{,}82^{0}.$$

Brombestimmung: 0,2591 g geben 0,2304 g AgBr
Gef. 37,84% Br
Ber. 37,6% Br für $C_{13}H_{15}O_5NBr_2$ (425,04)
Methoxylbestimmung: 42,2 mg verbrauchen 6,2 ccm n/10 Thiosulfat
Gef. 7,59% OCH_3
Ber. 7,29% OCH_3

Acetyl wurde nicht gefunden.

Acetylierung:

Die Acetylierung in Pyridin liefert das ursprüngliche Triacetylmethylglycosid A zurück. Eine OH-Gruppe bleibt unverestert.

Bromabspaltungsversuch.

½ g Methylglycosid A wurde mit je 6 ccm Alkohol und 40%iger Natronlauge 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei zum Schluß noch 3 ccm Natronlauge zugegeben wurde. Das Ausgangsmaterial konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Destillation mit Aetzkali.

½ g Glycosid wurde mit 1 g Aetzkali verrieben und im Vakuum bis auf 200° erhitzt. Dabei schäumte das Gemisch stark und zersetzte sich zum Schluß unter Dunkelfärbung. Ein Destillat wurde nicht erhalten. Auch bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation des Kolbenrückstands ging nichts über.

Entmethylierungsversuch.

1 g des Glycosids wurde mit 20 ccm nHCl 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde der größte Teil der Substanz überhaupt nicht angegriffen. Soweit eine Reaktion stattfand, bestand sie in Zersetzung und Abscheidung eines dunklen Oeles. Aus der Lösung konnten durch Neutralisieren und Eindampfen im Vakuum nur minimale Mengen amorpher Substanz gewonnen werden, die Reduktionsvermögen besaß.

Reduktion mit Natriumamalgam.

1 g Glycosid wurde in Wasser mit 10 g Natriumamalgam behandelt bis dasselbe verbraucht war. Dabei spaltete die Substanz Brom ab. Nach Neutralisieren und Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit Aceton extrahiert, dieses

abdestilliert, und das zurückbleibende amorphe Produkt acetyliert. Jedoch konnte auch hierdurch keine kristallisierte Substanz gewonnen werden.

Oxydation mit Bleitetraacetat.

0,8 g Glycosid wurden mit der berechneten Menge Bleitetraacetat in 35 ccm Eisessig gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum blieb ein nicht kristallisierfähiger Syrup.

Tetraacetat A.

1,2 g Bromkörper A wurden mit 0,67 g Silberacetat und 60 ccm Eisessig 2 Stunden geschüttelt. Danach enthielt die Lösung kein locker gebundenes Brom mehr. Sie wurde vom Silberschlamm abgesaugt und das Acetat mit viel Wasser gefällt. Nach Umkristallisieren aus Methanol hatte es den Fp 168°, der nicht erhöht werden konnte. Ausbeute 70% d. Th.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,288 mg in 4,110 mg Campher geben 5,0° Depr. 560
0,289 mg in 3,500 mg Campher geben 6,1° Depr. 543
$C_{20}H_{21}O_9NBr_2 = 579$

Drehung: 0,2887 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = +\ 1{,}09°$. $(\alpha)_D^{26} = +\ 18{,}9°$.

Acetylbestimmung: 0,2099 g verbrauchen 6,04 ccm n/4 Lauge
Gef. 30,95% CH_3CO
Ber. 29,7% CH_3CO f. $C_{20}H_{21}O_9\ NBr_2$ (579)

Verseifung.

½ g des Acetats wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Der nach Abdestillieren des Methanols erhaltene Syrup war nicht kristallisierfähig. Löslich in Wasser.

1 g Acetat wurde mit 20 ccm 10 n methylalkoholischem Ammoniak über Nacht stehen gelassen. Auch hierbei wurde ein nicht kristallisierender Syrup erhalten, der aber im Gegensatz zum ersten Produkt in Wasser unlöslich war.

Tetracetylmethylglycosid B.

½ g Triacetylmethylglycosid A wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisierte das Umsetzungsprodukt aus. Nach längerem Stehen mit viel Wasser wurde es abgesaugt und zwei-

mal aus Methanol umkristallisiert. Fp 158°. Ausbeute 80% d. Th. Die Substanz zeigt nach Kochen mit Salzsäure Reduktionsvermögen.

Gewichtsverlust beim Trocknen in der Pistole bei 100°: 3,46%.

Drehung: 0,1987 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 1{,}35^{0}. \ (\alpha)_{D}^{28} = + 34{,}0^{0}.$$

Brombestimmung:	0,2195 g geben 0,1380 g AgBr
	Gef. 26,75% Br
	Ber. 26,9 % Br für $C_{21}H_{23}O_9NBr_2$ (593,04)
CH-Bestimmung:	0,1155 g geben 0,1778 g CO_2 u. 0,0464 g H_2O
	0,1076 g geben 0,1660 g CO_2 u. 0,0426 g H_2O
	Gef. 42,0% C 4,5 % H
	Gef. 42,1% C 4,4 % H
	Ber. 42,5% C 3,91% H
Acetylbestimmung:	0,3661 g verbrauchen 9,61 ccm n/4 Lauge
	Gef. 28,25% CH_3CO
	Ber. 29,0 % CH_3CO
Methoxylbestimmung:	38,8 mg verbr. 4,10 ccm n/10 Thiosulfat
	46,7 mg verbr. 4,90 ccm n/10 Thiosulfat
	Gef. 5,46% und 5,40% OCH_3
	Ber. 5,23% OCH_3

Verseifung.

½ g Tetracetylmethylglycosid B wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Nach Abdestillieren des Methanols blieb ein nicht kristallisierfähiger Syrup zurück. Er reduziert Fehlingsche Lösung nach Kochen mit Salzsäure, ist löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Alkoholen, schwer in Benzin und Aether. Im Gegensatz zum Methylglycosid A wird diese Substanz von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nicht angegriffen. Die Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak ergab das gleiche Produkt. Durch Reacetylierung in Pyridin wurde aus beiden das Ausgangsmaterial zurückerhalten

Pentaacetat B.

½ g Tetraacetat A wurde mit 3 ccm Acetanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kristallisierte das Reaktionsprodukt aus und wurde nach mehrstündigem Stehen unter Wasser abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol hatte es den Fp 148°. Ausbeute 80% d. Th

Gewichtsverlust beim Trocknen in der Pistole bei 100°: 4,48%.

Drehung: 0,1888 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 1{,}7^{0}. \quad (\alpha)_{D}^{26} = + 45{,}0^{0}.$$

Brombestimmung: 0,2225 g geben 0,1349 g AgBr
Gef. 25,80% Br.
Ber. 25,7 % Br. für $C_{22}H_{23}O_{10}NBr_2$ (621,04)

CH-Bestimmung: 0,1016 g geben 0,1582 g CO_2 u. 0,0414 g H_2O
0,0970 g geben 0,1501 g CO_2 u. 0,0386 g H_2O
Gef. 42,5% C und 4,6 % H
Gef. 42,2% C und 4,5 % H
Ber. 42,5% C und 3,74% H

Acetylbestimmung: 0,2187 g verbrauchen 7,0 ccm n/4 Lauge
Gef. 34,43% CH_3CO
Ber. 34,6 % CH_3CO

Verseifung.

½ g des Acetats wurde katalytisch mit Natriummethylat behandelt. Nach Abdestillieren des Methanols konnte ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden, während ein kristallisiertes Umsetzungsprodukt nicht erhalten wurde.

Zinkstaubdestillation.

0,3 g des Acetats wurden mit Zinkstaub im Destillierkölbchen über freier Flamme erhitzt. Dabei gingen ganz geringe Mengen einer farblosen Flüssigkeit über, die nicht identifiziert werden konnte. Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk lieferte das gleiche Resultat.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. H. Ohle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die Hilfe, die er meiner Arbeit zukommen ließ.

---

mal aus Methanol umkristallisiert. Fp 158°. Ausbeute 80% d. Th. Die Substanz zeigt nach Kochen mit Salzsäure Reduktionsvermögen.

Gewichtsverlust beim Trocknen in der Pistole bei 100°: 3,46%.

Drehung: 0,1987 g in 5 ccm Chloroform geben

$$\alpha = + 1{,}35^{0}. \quad (\alpha)_{D}^{28} = + 34{,}0^{0}.$$

Brombestimmung: 0,2195 g geben 0,1380 g AgBr
Gef. 26,75% Br
Ber. 26,9 % Br für $C_{21}H_{23}O_9NBr_2$ (593,04)

CH-Bestimmung: 0,1155 g geben 0,1778 g CO_2 u. 0,0464 g H_2O
0,1076 g geben 0,1660 g CO_2 u. 0,0426 g H_2O
Gef. 42,0% C 4,5 % H
Gef. 42,1% C 4,4 % H
Ber. 42,5% C 3,91% H

Acetylbestimmung: 0,3661 g verbrauchen 9,61 ccm n/4 Lauge
Gef. 28,25% CH_3CO
Ber. 29,0 % CH_3CO

Methoxylbestimmung: 38,8 mg verbr. 4,10 ccm n/10 Thiosulfat
46,7 mg verbr. 4,90 ccm n/10 Thiosulfat
Gef. 5,46% und 5,40% OCH_3
Ber. 5,23% OCH_3

Verseifung.

½ g Tetracetylmethylglycosid B wurde katalytisch mit Natriummethylat verseift. Nach Abdestillieren des Methanols blieb ein nicht kristallisierfähiger Syrup zurück. Er reduziert Fehlingsche Lösung nach Kochen mit Salzsäure, ist löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Alkoholen, schwer in Benzin und Aether. Im Gegensatz zum Methylglycosid A wird diese Substanz von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nicht angegriffen. Die Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak ergab das gleiche Produkt. Durch Reacetylierung in Pyridin wurde aus beiden das Ausgangsmaterial zurückerhalten

Pentaacetat B.

½ g Tetraacetat A wurde mit 3 ccm Acetanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kristallisierte das Reaktionsprodukt aus und wurde nach mehrstündigem Stehen unter Wasser abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol hatte es den Fp 148°. Ausbeute 80% d. Th

Gewichtsverlust beim Trocknen in der Pistole bei 100°: 4,48%.
Drehung: 0,1888 g in 5 ccm Chloroform geben
$\alpha = + 1{,}7°$. $(\alpha)_D^{26} = + 45{,}0°$.

Brombestimmung: 0,2225 g geben 0,1349 g AgBr
Gef. 25,80% Br.
Ber. 25,7 % Br. für $C_{22}H_{23}O_{10}NBr_2$ (621,04)
CH-Bestimmung: 0,1016 g geben 0,1582 g CO_2 u. 0,0414 g H_2O
0,0970 g geben 0,1501 g CO_2 u. 0,0386 g H_2O
Gef. 42,5% C und 4,6 % H
Gef. 42,2% C und 4,5 % H
Ber. 42,5% C und 3,74% H
Acetylbestimmung: 0,2187 g verbrauchen 7,0 ccm n/4 Lauge
Gef. 34,43% CH_3CO
Ber. 34,6 % CH_3CO

Verseifung.

½ g des Acetats wurde katalytisch mit Natriummethylat behandelt. Nach Abdestillieren des Methanols konnte ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden, während ein kristallisiertes Umsetzungsprodukt nicht erhalten wurde.

Zinkstaubdestillation.

0,3 g des Acetats wurden mit Zinkstaub im Destillierkölbchen über freier Flamme erhitzt. Dabei gingen ganz geringe Mengen einer farblosen Flüssigkeit über, die nicht identifiziert werden konnte. Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk lieferte das gleiche Resultat.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. H. Ohle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die Hilfe, die er meiner Arbeit zukommen ließ.

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 28. 12. 1907 als Sohn des Arztes Dr. R. Friedeberg in Locarno geboren. 1915 übersiedelte ich mit meiner Mutter nach Arlesheim bei Basel, wo ich zunächst die Volksschule, sodann das Basler Gymnasium besuchte. Die beiden letzten Schuljahre absolvierte ich auf der „Freien Waldorfschule" in Stuttgart, wo ich 1927 die Reifeprüfung an der Wilhelms-Realschule ablegte. Von dieser Zeit an studierte ich Chemie, das erste Semester an der Technischen Hochschule in Stuttgart, die beiden folgenden an der Technischen Hochschule in Charlottenburg und seitdem an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1931—1932 unter der Anleitung des Herrn Privat-Dozenten Dr. H. Ohle ausgeführt.